

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

**0 172 432**  
**A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 85109218.9

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **A 23 B 4/02**  
**A 23 B 4/14**

22 Anmeldetag: 23.07.85

30 Priorität: 25.08.84 DE 3431307

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
26.02.86 Patentblatt 86/9

84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: Van Hees GmbH  
Veilchenweg 2  
D-6229 Walluf 1(DE)

72 Erfinder: Gillet, Joel, Dipl.-Ing.  
Rebenstrasse 7  
D-6200 Wiesbaden-Breckenheim(DE)

74 Vertreter: Röbe-Oltmanns, Georg, Dr.  
Dotzheimer Strasse 61  
D-6200 Wiesbaden(DE)

54 Verfahren zum Herstellen von gepökelttem Fleisch und Fleischerzeugnissen.

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von gepökelttem Fleisch und Fleischerzeugnissen, die mit Nitritpökelsalz behandelt werden, beispielsweise Brühwurst, wobei bei der Herstellung ein oder mehrere Katalysatoren in Verbindung mit Ascorbinsäure oder den Derivaten der Ascorbinsäure verwendet werden.

Es ist Aufgabe der Erfindung, gegenüber bekannten Verfahren die Reaktionsgeschwindigkeit zur Stabilisierung der Umrötung sowie der Konservierung der Erzeugnisse und die zur Herstellung einer stabilen Umrötung notwendigen Mengen an Nitrit und Nitrat weiter zu verringern.

Gelöst wird die Aufgabe dadurch, daß als Katalysatoren gleichzeitig Ascorbinsäure-Oxydase und ummantelte organische Säure verwendet werden.

EP 0 172 432 A2

1

6

Anmelderin: Firma Van Hees GmbH, Veilchenweg 2,  
6229 Walluf 1

---

10

Verfahren zum Herstellen von gepökeltm  
Fleisch und Fleischerzeugnissen

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Her-  
stellen von gepökeltm Fleisch und Fleischerzeugnissen,  
15 die mit Nitritpökelfleisch behandelt werden, beispiels-  
weise Brühwurst, wobei bei der Herstellung ein oder  
mehrere Katalysatoren in Verbindung mit Ascorbinsäure  
oder den Derivaten der Ascorbinsäure verwendet werden.

20 Die normalerweise zur Herstellung von gepökeltm Fleisch  
und Fleischerzeugnissen, beispielsweise von Brühwurst  
verwendeten Mengen an Nitrit bewegen sich in einer  
Größenordnung von 80 bis 100 ppm. Zahlreiche Studien  
haben gezeigt, daß unter optimalen Herstellungsbedingungen  
25 eine Menge von 50 ppm genügt, um eine befriedigende  
Umrötung der Erzeugnisse zu erlangen, und das eine Menge  
von 20 ppm genügt, um das Pökelaroma zu verleihen.

Brühwürste sind Emulsionen aus Fett und Wasser, für die  
30 die Proteine im Fleisch als Emulgiermittel wirken. Die  
Eigenschaften der im Fleisch enthaltenen Proteine als  
Emulgiermittel sind im Zusammenhang mit dem pH- Wert der  
zu emulgierenden Masse zu sehen. Je mehr man sich dem  
isoelektrischen Punkt nähert, desto schwächer ausgeprägt  
35 sind diese Eigenschaften. Hingegen muß man bei niedrigeren  
pH-Werten arbeiten, wenn man eine intensive und beständige  
Umrötung erreichen möchte. Der niedrige pH-Wert erlaubt

1 später auch eine bessere Konservierung des Erzeugnisses.

Um die beschriebenen beiden Effekte in Einklang zu bringen,  
schlägt die Erfindung nach der DE-PS 30 24 807 ein Zusatz-  
5 mittel für Brühwurstbrät vor, das Ascorbinsäure oder deren  
Derivate sowie Zitronensäure enthält, wobei die Ascorbin-  
säure oder deren Derivate in einem Mantel aus wasserlös-  
lichem Material, die Zitronensäure hingegen in einen  
wasserunlöslichen Fettüberzug eingebettet sind. Bei Zu-  
10 gabe des Zusatzmittels zu Beginn der Brätherstellung wird  
durch die Feuchtigkeit des Fleisches die Ascorbinsäure  
oder deren Derivate freigesetzt und eine sichere Emulsions-  
bildung mit hohem pH-Wert ermöglicht. Nachdem im höheren  
pH-Wert die Emulsionsbildung erreicht wurde, wird  
15 bei erhöhter Temperatur der Fettüberzug der Zitronensäure  
gelöst und die Zitronensäure freigesetzt, wodurch der  
pH-Wert erniedrigt wird. Die Erfindung nach der DE-PS  
30 24 807 weist den Nachteil auf, daß durch das Zusatz-  
mittel die Reaktionsgeschwindigkeit zur Stabilisierung  
20 der Umrötung sowie der Konservierung reduziert ist.

Aus der DE-PS 29 26 089 ist ein Verfahren zum Herstellen  
von gepökelten Fleischprodukten, wobei rohes Fleisch mit  
einem Pökelmittel versetzt wird, bekannt, bei dem neben  
25 Ascorbinsäure oder deren Derivaten Ascorbinsäure-Oxydase  
verwendet wird. Das dort dargestellte Pökeln in Gegenwart  
von Ascorbinsäure-Oxydase beinhaltet den Vorteil, daß die  
Menge an Nitrit im Pökelmittel weitgehend herabgesetzt  
werden kann und daß die Umrötungsreaktion in relativ  
30 kurzer Zeit erfolgt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren der o.g. Art  
zu schaffen, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit zur  
Stabilisierung der Umrötung sowie der Konservierung weiter  
85 verringert sowie die zur Herstellung einer stabilen Um-  
rötung notwendigen Mengen an Nitrit und Nitrat weiter  
verringert werden.

1 Gelöst wird die Aufgabe dadurch, daß als Katalysatoren gleichzeitig Ascorbinsäure-Oxydase und ummantelte organische Säure verwendet werden.

5 Durch die gleichzeitige Verwendung der Ascorbinsäure-Oxydase und der ummantelten organischen Säure kann die organische Säure zu Beginn des Kutters und während der Zeit, die bis zur Bildung einer beständigen Emulsion verstreicht, nicht den pH-Wert senken. Bevor die Um-

10 mantelung der organischen Säure schmilzt, setzt die Ascorbinsäure-Oxydase chemische Reaktionen in Gang. Erst bei erhöhter Temperatur schmilzt die Ummantelung der organischen Säure und diese kann auf die Lösung einwirken. Durch diesen zeitlich gestaffelten Ablauf

15 erhält man ein gut emulgiertes Erzeugnis, wobei die zum Schmelzen notwendige Zeit abgekürzt wird und die Farbe sich schneller entwickelt. Zudem ist eine bessere bakteriologische Konservierung und eine synergetische Wirkung der Ascorbinsäure, Ascorbinsäure-Oxydase und

20 der organischen Säure gegeben. Die Farbe wird stabilisiert, gleichzeitig der Restgehalt an Nitrit und die Bildung von Nitrosaminen verringert.

25 Beispiel: Die am häufigsten verwendeten Zusätze, die die emulgierenden Eigenschaften der im Fleisch enthaltenen Proteine aktivieren, sind:

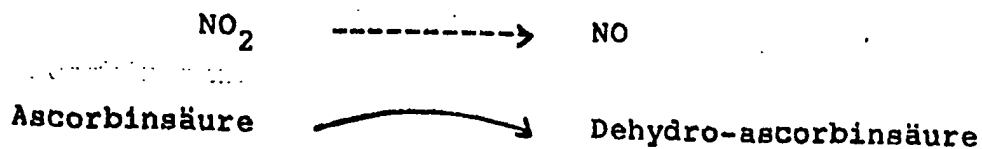
- Kaliumnitrat
- Natriumnitrit
- Ascorbinsäure und ihre Derivate

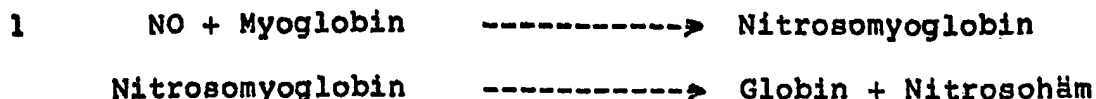
30 - Glucon-delta-Lacton (GdL)

- organische Säuren und deren Salze.

Ausgehend vom Nitrit lassen sich die Reaktionen wie folgt zusammenfassen:

35

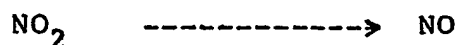




5 Die gleichzeitige Verwendung der Ascorbinsäure-Oxydase und beispielsweise einer ummantelten Zitronensäure bringt folgende Vorteile mit sich:

- zu Beginn des Kutters und während der Zeit, die bis zur Bildung einer beständigen Emulsion verstreicht, kann die in einer wasserdichten Ummantelung eingeschlossene Zitronensäure nicht in der Wässerungsphase auf die Lösung einwirken und auch nicht den pH-Wert senken.
- Beim Kochen, wenn die Temperatur des Erzeugnisses nahe bei 30° C angelangt ist, setzt die Ascorbinsäure-Oxydase die folgende Reaktion in Gang:

15



20 Dadurch wird die Bindung des Stickstoffoxyds an das Myoglobin beschleunigt. Die verwendeten Mengen schwanken zwischen 20 bis 200 Einheiten pro Kg hergestellter Erzeugnisse, wobei diese vom Kaliber, vom Gehalt an Ascorbinsäure und Nitrit usw. abhängig sind.

- Wenn die Temperatur des Erzeugnisses 40° bis 50° C erreicht hat, wobei die Temperatur abhängig ist von der Art des Fettstoffes, der zur Verkapselung der Zitronensäure verwendet wird, schmilzt die Ummantelung, die die Zitronensäure umgibt, und diese kann auf die Lösung einwirken. Sie kann die Wirksamkeit der Ascorbinsäure durch ihren synergetischen Effekt steigern, sie kann gleichfalls zur Blockierung von Kettenoxydationen beitragen, indem sie die Oxydationskatalysatoren, beispielsweise Eisen, Kupfer usw. an sich bindet.

35 Die gleichzeitige Verwendung der Ascorbinsäure-Oxydase und der ummantelten Zitronensäure ermöglichen eine Verringerung der zur Herstellung einer bestimmten Menge Nitrosomyoglobin notwendigen Mengen Nitrit.

1 Zum Beispiel: 50 Einheiten Ascorbinsäure-Oxydase  
 400 ppm Ascorbinsäure  
 500 ppm ummantelte Zitronensäure  
 6 30 ppm Natrimnitrit

ergeben bei konstantbleibenden anderen Parametern die gleiche Umrötung wie

10 400 ppm Ascorbinsäure  
 120 ppm Natriumnitrit

Das verwendete Enzym hat die folgenden Eigenschaften:

Ascorbinsäure-Oxydase  
 Ascorbinsäure +  $1/2 O_2$  -----> Dehydro-  
 15 ascorbinsäure  
 Molekulargewicht : 132.000 (1), 140.000 (2)  
 Isoelektrischer Punkt : zwischen 6.0 und 7,8 (1), 8,2 (2)  
 Michaelis-Konstante :  $2,5 \times 10^{-4}$  Mol/Liter (Ascorbin-  
 säure-Oxydase)  
 20 pH-Optimum : 5,6  
 Temperaturoptimum : ungefähr bei 30° C  
 pH-Stabilität : pH 7,0 - 10.0 (25° C, 17 Stunden)  
 Thermische Stabilität : 40° C (pH 8,0, 30 Minuten)  
 25 Substratspezifität : das Enzym oxydiert die Ascorbin-  
 säure und verschiedene Derivate  
 der Ascorbinsäure

Folgende Mischungsverhältnisse (Rezepte) wurden verwendet:

30 - Ascorbinsäure oder Derivate der Ascorbinsäure : 25 %  
 - ummantelte Zitronensäure : 25 %  
 - Ascorbinsäure-Oxydase 1.000 U/g : 2,5 %  
 - übliche Füllstoffe : 47,5 %  
 (Zucker und Geschmacksverstärker)

35

Anwendungsmenge von 2 g/kg Masse

- 1 - alkalische Salze der Phosphorsäure : 60 %  
oder alkalische Salze der organischen Säuren  
- Ascorbinsäure oder Derivate der Ascorbinsäure : 10 %  
- ummantelte Zitronensäure : 10 %  
5 - Ascorbinsäure-Oxydase 1.000 U/g : 1 %  
- übliche Füllstoffe : 19 %

Anwendungsmenge 5 g/kg Masse

10

15

20

25

30

35

1

5

P a t e n t a n s p r ü c h e

10 1.) Verfahren zum Herstellen von gepökeltem Fleisch  
und Fleischerzeugnissen, die mit Nitritpökelsalz be-  
handelt werden, beispielsweise Brühwurst, wobei bei der  
Herstellung ein oder mehrere Katalysatoren in Verbindung  
mit Ascorbinsäure oder den Derivaten der Ascorbinsäure  
verwendet werden, dadurch gekennzeichnet, daß als Kata-  
15 lysatoren gleichzeitig Ascorbinsäure-Oxydase und um-  
mantelte organische Säure verwendet werden.

20 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-  
net, daß die Ascorbinsäure-Oxydase in einer Menge von  
20 bis 200 Einheiten pro Kilogramm Fleisch bzw. Fleisch-  
erzeugnis verwendet wird.

25

30

35